

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011457 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 31/18**,
31/24, C07C 253/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07888

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2002 (16.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 488.1 27. Juli 2001 (27.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARTSCH, Michael**
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 38, 67433 Neustadt
(DE). **BAUMANN, Robert** [DE/DE]; U 4, 18, 68161
Mannheim (DE). **KUNSMANN-KEITEL, Dagmar**,

Pascale [DE/DE]; Neuhofener Str. 1, 67117 Limburgerhof
(DE). **HADERLEIN, Gerd** [DE/DE]; Saalbastr. 27,
64283 Darmstadt (DE). **JUNGKAMP, Tim** [DE/DE];
Kirchstr. 20, 69221 Dossenheim (DE). **ALTMAYER,**
Marco [DE/DE]; Schulstrasse 1, 68199 Mannheim (DE).
SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117
Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

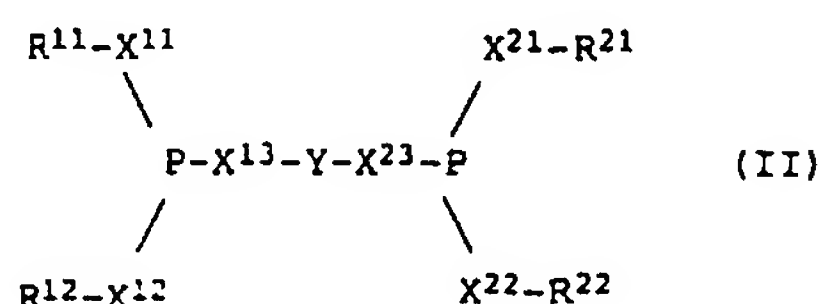
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST SYSTEM CONTAINING NI(0) FOR HYDROCYANATION

(54) Bezeichnung: NI(0) ENTHALTENDES KATALYSATORSYSTEM FÜR HYDROCYANIERUNG



(57) Abstract: A catalyst system containing a) Ni (0), b) 4 -10 mol per mol Ni (0) according to a) a compound (I) of formula P (X¹R¹) (X²R²) (X³R³) (I) wherein X¹, X², X³ independently represent oxygen or a single bond R¹, R², R³ represent independently, the same or different organic radicals, and c) 1 -4 mol per mol Ni (0) according to a) a compound (II) of formula (II) wherein X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ independently represent oxygen or a single bond, R¹¹, R¹² independently represent the same or different individual or bridged organic radicals, R²¹, R²² independently

represent the same or different, individual or bridged organic radicals, Y represents a bridge group. The invention also relates to a method for the production of mixtures of monoolefin C₅-mononitrils with a n-conjugated C=C and C=N bond by hydrocyanation of a hydrocarbon mixture containing 1,3-butadiene in the presence of at least one such system and to a method for the production of a dinitrile by hydrocyanation of a mixture of monoolefin C₅-mononitriles with a non-conjugated C=C- and C=N bond in the presence of at least one such system.

(57) Zusammenfassung: Als Katalysator geeignetes System enthaltend a) Ni (0), b) 4 bis 10 mol pro mol Ni (0) gemäß a) eine Verbindung (I) der Formel P(X¹R¹) (X²R²) (X³R³) (I) mit X¹, X², X³ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung R¹, R², R³ unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste, und c) 1 bis 4 mol pro mol Ni (0) gemäß a) eine Verbindung (II) der Formel (II) mit X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung R¹¹, R¹² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste R²¹, R²² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste Y Brückengruppe sowie Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart mindestens eines solchen Systems und Verfahren zur Herstellung eines Dinitrils durch Hydrocyanierung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart mindestens eines solchen Systems.

WO 03/011457 A1



SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

NI(0) ENTHALTENDES KATALYSATORSYSTEM FÜR HYDROCYANIERUNG

Beschreibung

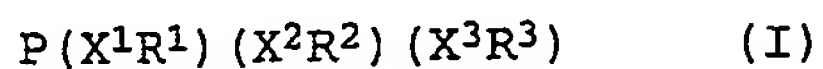
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein als Katalysator geeignetes System enthaltend

a) Ni(0)

10

b) 4 bis 10 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (I) der Formel



15

mit

X^1, X^2, X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

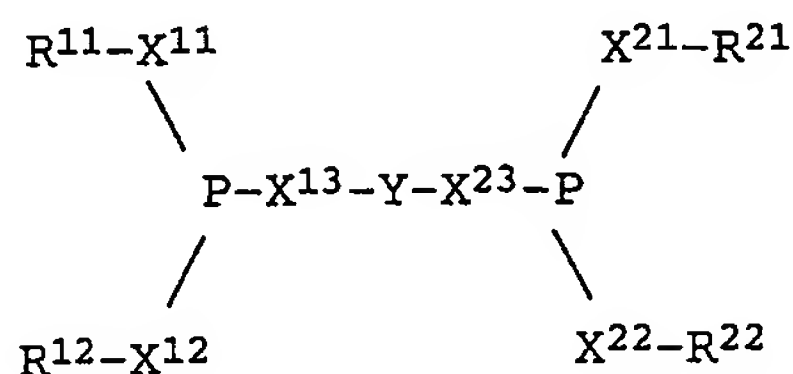
20

R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste

und

25 c) 1 bis 4 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (II) der Formel

30



35

mit

40

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

R^{11}, R^{12} unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

45

R²¹, R²²

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

5

Y

Brückengruppe

sowie Verfahren zur Herstellung solcher Systeme.

Als Katalysator für die Hydrocyanierung von Butadien zu einem
10 Gemisch isomerer Pentennitrile und von Pentennitril zu Adipodinitril geeignete Systeme aus Ni(0) und einer Verbindung (II) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt, beispielsweise aus US 3,903,120, US 5,523,453, US 5,981,772, US 6,127,567, US 5,693,843, US 5,847,191, WO 01/14392, WO 99/13983 und WO
15 99/64155.

Die Herstellung dieser Katalysatorsysteme ist technisch aufwendig und teuer. Dies gilt insbesondere, als daß die Katalysatorsysteme im Laufe ihrer Verwendung allmählich zersetzt werden und somit
20 ausgeschleust und durch neuen Katalysator ersetzt werden müssen.

Die direkte Umsetzung von metallischem Nickel als Ni(0)-Quelle mit Verbindung (II) mit oder ohne flüssigem Verdünnungsmittel oder Halogenwasserstoff als Katalysator führt in hohem Umfang zu
25 einer Zersetzung von Verbindung (II).

Die Verwendung von Ni-bis-1,4-cyclooctadien als Ni(0)-haltige Ausgangsverbindung ermöglicht zwar die Herstellung des Systems aus Ni(0) und Verbindung (II). Nachteilig bei diesem Verfahren
30 ist jedoch die aufwendige und teure Herstellung des Ni-bis-1,4-cyclooctadiens.

Gleiches gilt für die Verwendung von Ni(p(O-o-C₆H₄CH₃)₃)₂(C₂H₄) als Ni(0)-haltige Ausgangsverbindung.
35

Bekannt ist die Herstellung des Systems aus Ni(0) und Verbindung (II) ausgehend von Nickelchlorid und Zink als Ni(0)-Quelle. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die gleichzeitige Bildung des genannten Katalysatorsystems und Zinkchlorid.
40

Ist die Verwendung des reinen Katalysatorsystems beabsichtigt, so muß vor der Verwendung zunächst das Zinkchlorid aufwendig abgetrennt werden.

45 Setzt man statt des reinen Katalysatorsystems das Gemisch aus Katalysatorsystem und Zinkchlorid ein, so gestaltet sich die Aufarbeitung des Gemischs aus verbrauchtem, ausgeschleustem

Katalysatorsystem und Zinkchlorid als außerordentlich problematisch.

Ein weiterer Nachteil der Katalysatorsysteme aus Ni(0) und Verbindung (II) ist, daß Verbindung (II) nur durch eine technisch aufwendige und teure Synthese erhalten werden kann.

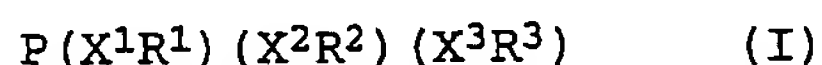
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem bereitzustellen, das auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise synthetisiert werden kann und das, insbesondere bei der Hydrocyanierung von Verbindungen mit konjugierten olefinischen Doppelbindungen, wie Butadien, als auch Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung und einer anderen ungesättigten Gruppe, wie 2-Pentennitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Pentensäureester, 3-Pentensäureester oder 4-Pentensäureester, gegenüber einem Katalysatorsystem aus Ni(0) und Verbindung (II) vergleichbare Selektivitäten und Aktivitäten aufweist.

Demgemäß wurde das eingangs definierte System sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung gefunden.

Erfindungsgemäß setzt man als Verbindung a) Ni(0) ein.

Vorteilhaft kommt der Einsatz von metallischem Nickel als Ni(0) in Betracht, wobei dem metallischem Nickel weitere Elemente zulegiert sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man reines metallisches Nickel einsetzen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann das reine metallische Nickel die in kommerzieller Ware an sich üblichen Verunreinigungen enthalten.

Die geometrische Form des metallischen Nickels ist an sich nicht kritisch. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, zur Erzielung einer hohen Umsetzungsgeschwindigkeit in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens metallisches Nickel mit einer großen Oberfläche pro Gewichtseinheit einzusetzen. Als solches kommen beispielsweise Nickelschwamm oder vorzugsweise feinteiliges Nickelpulver in Betracht. Derartiges großoberflächiges metallisches Nickel ist an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Erfindungsgemäß weist Verbindung (I) die Formel



auf.

Unter Verbindung (I) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

5 Erfindungsgemäß sind X^1 , X^2 , X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung.

Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel $P(R^1 R^2 R^3)$ mit
10 den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit
15 der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht
20 und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so daß Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.

30 Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorteilhaft mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-
35 Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorteilhaft mit 1 bis 20 C-Atomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

40 Die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 nicht miteinander direkt verbunden.

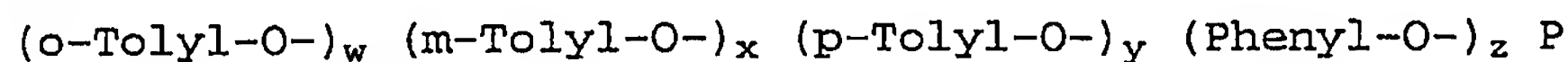
In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 o-Tolyl-Gruppen sein.

10

Als besonders bevorzugte Verbindungen (I) können solche der Formel



15 mit w , x , y , z eine natürliche Zahl

mit $w + x + y + z = 3$ und

w , z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O-)(Phenyl) $_2$ P, (m-To-

20 lyl-O-)(Phenyl) $_2$ P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl) $_2$ P, (p-Tolyl-O-) $_2$ (Phenyl)P, (m-Tolyl-O-) $_2$ (Phenyl)P, (o-Tolyl-O-) $_2$ (Phenyl)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (p-Tolyl-O-) $_3$ P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-) $_2$ P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-) $_2$ P, (m-Tolyl-O-) $_2$ (p-Tolyl-O-)P, 25 (o-Tolyl-O-) $_2$ (p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-) $_3$ P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-) $_2$ P (o-Tolyl-O-) $_2$ (m-Tolyl-O-)P oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-) $_3$ P, (m-Tolyl-O-) $_2$ (p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-) $_2$ P und (p-Tolyl-O-) $_3$ P durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2:1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphor-trihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

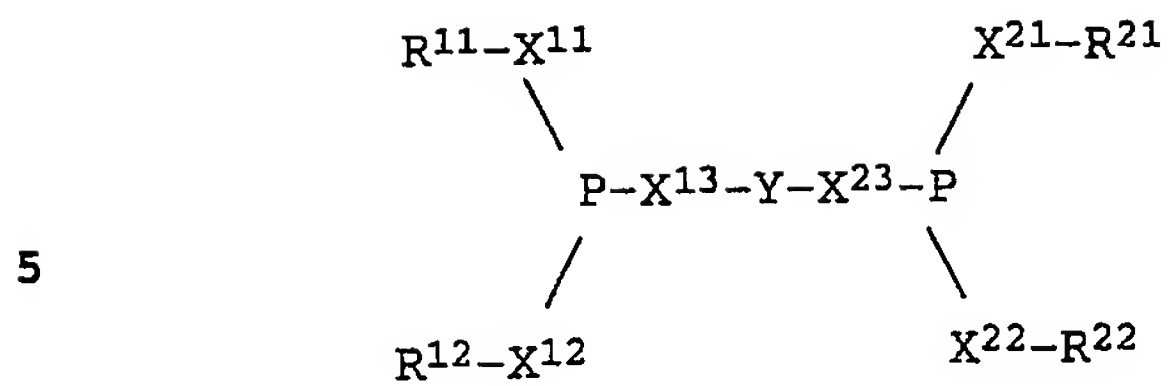
35

Solche Verbindungen (I) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

Erfindungsgemäß weist das System ein Verhältnis im Bereich von 4 40 bis 10 mol, vorzugsweise 4 bis 8 mol, insbesondere 4 bis 6 mol, Verbindung (I) pro mol Ni(0) auf.

Erfindungsgemäß weist Verbindung (II) die Formel

45



10 mit

X^{11} , X^{12} , X^{13} X^{21} , X^{22} , X^{23} unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

15 R^{11} , R^{12}

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

20 R^{21} , R^{22}

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

Y

Brückengruppe

25 auf.

Unter Verbindung (II) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} , X^{13} X^{21} , X^{22} , X^{23} Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

35 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom
45 eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphinites ist. In einem
5 solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinites oder Phosphins, vorzugs-
10 weise eines Phosphinites, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem
15 solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

20 Als Brückengruppe Y kommen vorteilhaft substituierte, beispielsweise mit C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte, Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere
25 Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

Die Reste R^{11} und R^{12} können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R^{11} und R^{12} Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10
30 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

35 Die Reste R^{21} und R^{22} können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R^{21} und R^{22} Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach
40 oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

45 Die Reste R^{11} und R^{12} können einzeln oder verbrückt sein.
Die Reste R^{21} und R^{22} können einzeln oder verbrückt sein.

Die Reste R11, R12, R21 und R22 können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US
10 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US
15 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US
45 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 15 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 10038037.9, eingereicht am 02. August 2000, genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der 25 deutschen Patentanmeldung DE 10046025.9, eingereicht am 18. September 2000, genannten Verbindungen in Betracht.

Solche Verbindungen (II) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

30

Erfindungsgemäß weist das System ein Verhältnis im Bereich von 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) auf, wobei insbesondere im Falle von schwierig herstellbaren oder teuren Verbindungen (II) in einer besonderen Ausführungsform ein 35 Verhältnis im Bereich von 1 bis 2 mol Verbindung (II) zu Ni(0) in Betracht kommen kann.

Vorteilhafter Weise sollten Verbindung (I) und Verbindung (II) fähig sein, mit Ni(0) Komplexverbindungen zu bilden. Verbindung 40 (I) weist im allgemeinen eine zur Bindung zu Ni(0) fähige Koordinationsstelle auf, während Verbindung (II) je nach Geometrie, Bindungsstärke und der Gegenwart anderer auf Ni(0) koordinierend wirkender Verbindungen, wie Verbindung (I), im allgemeinen eine oder zwei zur Bindung zu Ni(0) fähige Koordinationsstellen auf- 45 weist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße System einen Ni(0)-Komplex der Formel $\text{Ni}(0) (\text{Verbindung(I)})_x (\text{Verbindung(II)})$ mit $x = 1, 2$.

5 Erfindungsgemäß können die Systeme erhalten werden, indem man

- a) Ni(0) mit einer Verbindung (I) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umgesetzt unter Erhalt eines ersten Systems enthaltend Ni(0) und Verbindung (I)
10 und dann
- b) dieses erste System mit einer Verbindung (II) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umgesetzt unter Erhalt eines erfindungsgemäßen Systems.

15 Erfindungsgemäß setzt man in Schritt a) Ni(0) ein.

Vorteilhaft kommt der Einsatz von metallischem Nickel als Ni(0) in Betracht, wobei dem metallischem Nickel weitere Elemente zulegiert sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man
20 reines metallisches Nickel einsetzen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann das reine metallische Nickel die in kommerzieller Ware an sich üblichen Verunreinigungen enthalten.

Die geometrische Form des metallischen Nickels ist an sich nicht
25 kritisch. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, zur Erzielung einer hohen Umsetzungsgeschwindigkeit in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens metallisches Nickel mit einer großen Oberfläche pro Gewichtseinheit einzusetzen. Als solches kommen beispielsweise Nickelschwamm oder vorzugsweise feinteiliges
30 Nickelpulver in Betracht. Derartiges großoberflächiges metallisches Nickel ist an sich bekannt und kommerziell erhältlich.

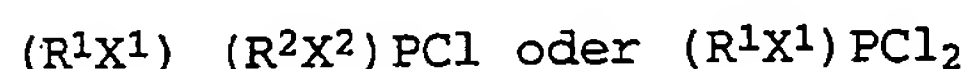
Erfindungsgemäß setzt man in Stufe a) weist 4 bis 10 mol, vorzugsweise 4 bis 8 mol, insbesondere 4 bis 6 mol, Verbindung
35 (I) pro mol Ni(0) ein.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man in Stufe a) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), ein olefinisch ungesättigtes Nitril, vorzugsweise ein Pentennitril,
40 wie cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, ein Dinitril, wie Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, wie Cyclohexan,
45 oder Gemische solcher Verbindungen einsetzen.

Vorteilhaft kann man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen, vorzugsweise homogenen Katalysator durchführen.

- 5 Als homogener Katalysator kommt vorteilhaft eine Protonsäure oder ein Gemisch solcher Protonsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, in Betracht.

Als homogener Katalysator kommt vorteilhaft eine Verbindung der
10 Formel



mit den für R^1 , R^2 , X^1 , X^2 bereits oben genannten Bedeutungen
15 oder ein Gemisch solcher Verbindungen in Betracht.

Den in Stufe a) eingesetzten Katalysator kann man von Stufe a) in Stufe b) übertragen. Als vorteilhaft hat sich die Entfernung des
20 Katalysators aus Stufe a) zwischen den Stufen a) und b).

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) einsetzen, wobei insbesondere im Falle von schwierig herstellbaren oder teu-
25 ren Verbindungen (II) in einer besonderen Ausführungsform ein Verhältnis im Bereich von 1 bis 2 mol Verbindung (II) zu Ni(0) in Betracht kommen kann.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man in Stufe b) als
30 flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), ein olefinisch ungesättigtes Nitril, vorzugsweise ein Pentennitril, wie cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butenitril, Z-2-Methyl-2-butenitril, E-2-Methyl-2-butenitril, ein Dinitril,
35 wie Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, wie Cyclohexan, oder Gemische solcher Verbindungen einsetzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt der Einsatz
40 des gleichen flüssigen Verdünnungsmittel in Stufe a) und b) in Betracht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C_5 -Mononitrile mit nicht-
45 konjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hy-

drocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Systeme erfolgt.

Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

10 Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, die z.B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

15

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z.B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolenfanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf
20 Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

25

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

30 C₄-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden unter Umständen Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=N-Bindung steht. Aus "Applied
35 Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde
40 festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C₄-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

45

Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C₄-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

10

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al₂O₃, SiO₂ und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C₄-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

- a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,
- 5 b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- 10 c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 15 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

20

Schritt a):

Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C₄-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete 25 Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b):

30 Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, 35 insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

40

Schritt c):

Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyan- 45 wasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbei-

tung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur
5 Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das
10 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

15

Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Mol-äquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

20 1. Herstellung von C₅-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.

2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butennitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus
25 Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril gebildet
30 werden.

3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als
35 Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methyl-glutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

40

Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

45

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril 5 mindestens 1,9:1, bevorzugt mindestens 2,1:1.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasser-
10 stoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z.B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanie-
15 rungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semi-
20 kontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsraten und längere Katalysatorstand-
25 zeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

30 Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die erfindungsgemäßen Systeme im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten
35 Olefinen, z.B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,981,772 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in
40 dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,127,567 entnommen werden, deren Inhalt
45 hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,693,843 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder 5 ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,523,453 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder 10 ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.
Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

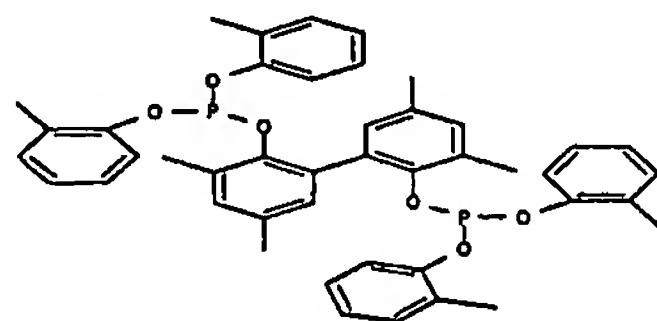
15 Beispiele

Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240°C, 20 Gaschromatographie: Hewlett Packard HP 5890)
Sämtliche Beispiele wurden unter einer Schutzatmosphäre aus Argon durchgeführt.

Die Abkürzung Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) steht für eine Mischung enthaltend 2,35 Gew.-% Ni(0), 19 Gew.-% 3-Pentennitril 25 und 78,65 Gew.-% m/p-Tolylphosphit mit einem m:p-Verhältnis von 2:1.

Als Chelatliganden wurden eingesetzt:

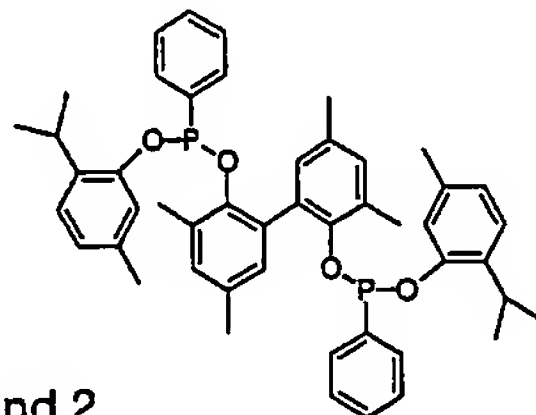
30



35

Ligand 1

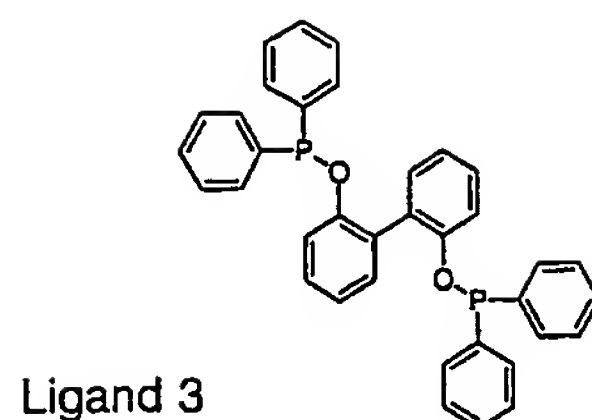
40



45

Ligand 2

5



10 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ steht für $\text{Ni}(0)$ -bis-(1,4-cyclooctadien).

In den Tabellen steht 2M3BN für 2-Methyl-3-butennitril, t2M2BN für trans-2-Methyl-2-butennitril, c2M2BN für cis-2-Methyl-2-butennitril, t2PN für trans-2-Pentennitril, 4PN für 4-Pentennitril, 15 t3PN für trans-3-Pentennitril, c3PN für cis-3-Pentennitril, MGN für Methylglutaronitril und ADN für Adipodinitril.

Beispiele 1-18: Einsatz von Ligand 1 als Verbindung (II)

20 Beispiele 1-3: Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

Beispiel 1 (Vergleich)

25 1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(0)$ -(m/p-Tolylphosphit) (0,5 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 465 mol-Äquivalenten 2-Methyl-3-butennitril versetzt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

30

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	84,5	1,3	0,3			13,0		0,15
180 Min	72,4	1,5	0,5			24,4		0,34

35

Beispiel 2 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,58 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril 40 versetzt, 1 Stunde bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

45

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	4,69	1,4	0,22	0,3	0,78	87,82	4,80	19,74
180 Min	4,52	1,34	0,16	0,23	1,41	85,3	7,0	20,42

5

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Ni(0)-(m/p-Tolylphosphit) (0,4 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 1 und 465 mol-Äquivalent

- 10 2-Methyl-3-butenitril versetzt, 12 Stunde bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	2M3BN	T2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	T3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	28,81	1,5			0,1	57,6		2
180 Min	13,31	1,3			0,1	75,5		5,68

15

- 20 Beispiele 4-15: Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adiponitril
Beispiel 4 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 365 mol-Äquivalenten 3-Pentennitril versetzt, eine

- 25 Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl₂ gegeben und weitere 5 Minuten gerührt. In einem Argon-Trägergasstrom wurden 94 mol-Äquivalente HCN/Stunde*Ni eingegast. Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent)
- 30 bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,35	10,75	76,2
60 Min	6,87	26,39	79,3
150 Min	7,11	27,82	79,6

35

Beispiel 5 (Vergleich)

- 40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 4 mit der Ausnahme, daß anstelle von 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) 1 mol-Äquivalent Ni(COD)₂ (0,27 mmol Ni(0)) und 1 mol-Äquivalent Ligand 1 eingesetzt wurde.

- 45 Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,68	2,19	76,2
60 Min	0,99	6,17	86,2
120 Min	1.01	7,28	87,8

Beispiel 6 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 (mit 0,64 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 94 mol-Äquivalenten HCN/Stunde*Ni nur 38 mol-Äquivalenten HCN/Stunde*Ni eingegast wurden.

Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,88	1,33	60,0
60 Min	1,71	8,69	83,5
120 Min	2,01	15,90	88,7

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Ni(COD)₂ (0,61 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 1, 4 mol-Äquivalenten m/p-Tolylphosphit (m:p = 2:1) und 365 mol-Äquivalenten 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. In einem Argon-Trägergasstrom wurden 133 mol-Äquivalente HCN/Stunde*Ni eingegast.

Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	2,86	17,50	85,9
60 Min	3,96	36,86	90,3
120 Min	6,88	77,27	91,8

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren (mit 0,53 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 133 mol-Äquivalente HCN/Stunde*Ni 28 mol-Äquivalente HCN/Stunde*Ni eingegast wurden.

Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,49	8,02	94,2
60 Min	1,10	19,73	94,7
120 Min	1,88	33,54	94,7

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 1 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 131 mol-Äquivalent HCN/h*Ni eingegast.

Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,67	15,21	90,1
60 Min	3,13	39,05	92,6
120 Min	5,15	65,04	92,7

Beispiel 10 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent Ni(COD)₂ (0,49 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl₂ zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 43 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast.

Nach 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
60 Min	2,41	11,73	83,0
120 Min	3,21	29,14	90,1

Beispiel 11 (Vergleich)

Es wurde wie in Beispiel 10 verfahren (mit 0,58 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 43 mol-Äquivalente HCN/h*Ni 95 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast wurden.

Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

5	Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
	30 Min	1,40	13,32	90,5
	60 Min	2,26	31,96	93,4
	120 Min	3,69	58,46	94,0

10 Beispiel 12 (Vergleich)

Es wurde wie in Beispiel 10 verfahren (mit 0,58 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß das Katalysatorgemisch anstelle von 1 Stunde 12 Stunden bei 25°C gerührt wurde und anstelle von 43 mol-Äquivalente HCN/h*Ni 122 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast wurden.

Nach 30 Min., 60 Min. und 180 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

20	Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
	30 Min	1,71	18,50	91,5
	60 Min	2,52	36,10	93,5
25	180 Min	5,92	91,04	93,9

Beispiel 13 (Vergleich)

Es wurde wie in Beispiel 12 verfahren (mit 0,4 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 43 mol-Äquivalente HCN/h*Ni 150 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast wurden.

Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

35	Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
	30 Min	3,47	42,03	92,4
	60 Min	4,90	67,36	93,2
40	120 Min	5,96	83,92	93,4

Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalenten Ligand 1 und 365 mol-Äquivalenten 3-Pentennitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl₂ zugegeben

und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 111 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast.

Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und 5 folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,11	16,31	93,6
60 Min	2,11	36,31	94,5
120 Min	4,14	70,50	94,5

Beispiel 15 (erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 14 (mit 0,6 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 111 mol-Äquivalente HCN/h*Ni 109 mol-Äquivalente HCN/h*Ni eingegast wurden. Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,03	15,79	93,9
60 Min	2,00	34,31	94,5
120 Min	4,58	77,68	94,4

Beispiele 16-18: Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu 3-Pentenitril

Beispiel 16 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol Ni(0)) wurde mit 500 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 420 mol-Äquivalenten HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	80,3
50 Min	80,5
60 Min	80,4
180 Min	80,3

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 9,8 %. Das Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1/3,4.

5 Beispiel 17 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,32 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 696 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 580 mol-Äquivalent HCN in THF
 10 versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

15

Zeit	Innentemperatur
30 Min	81,9
45 Min	82
60 Min	81,9
20 90 Min	81,3
180 Min	80,8

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 94,4%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-buten-
 25 nitril zu 3-Pentennitril betrug 1/1,3.

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol $\text{Ni}(0)$)
 30 wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 1 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

35 Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	86
40 45 Min	88,6
60 Min	86,9
120 Min	80

45 Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril mehr als 99 %. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1/1,5.

Beispiele 19-25: Einsatz von Ligand 2 als Verbindung (II)

Beispiele 19-20: Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

5 Beispiel 19 (Vergleich)

1 mol-Äquivalente $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,58 mmol $\text{Ni}(0)$) wurden mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 1h bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt.

10 Nach 90 Minuten und 180 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

	Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2	t2PBN N	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
15	90 Min	11,96	1,81	0,30	0,27		82,75	2,48	
	180 Min	4,77	1,81	0,33	0,18	1,32	86,6	4,88	

Beispiel 20 (erfindungsgemäß)

20 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,4 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 2 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 12h bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt.

25 Nach 90 Minuten und 180 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

	Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
30	90 Min	59,96	1,78		0,32	0,1	26,45		0,44
	180 Min	44,09	2,30		0,36	0,1	40,84		0,93

35 Beispiele 21-23: Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril

Beispiel 21 (Vergleich)

40 1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,55 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl_2 zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 142 mol-Äquiva-

45 lente $\text{HCN}/h \cdot \text{Ni}$ eingegast.

Nach 30 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

5

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,80	18,91	91,3
60 Min	2,51	32,57	92,9

10 Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,49 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 2, 4 mol-Äquivalent m-/p-Tolylphosphit (m/p = 2:1) und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde
15 bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl_2 zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 125 mol-Äquivalent $\text{HCN}/h \cdot \text{Ni}$ eingegast.

20 Nach 45 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

25

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
45 Min	1,85	21,51	92,1
60 Min	2,29	27,58	92,3

Beispiel 23 (erfindungsgemäß)

30 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 2 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl_2 zugegeben
35 und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 120 mol-Äquivalent $\text{HCN}/h \cdot \text{Ni}$ eingegast.

Nach 30 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

40

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,22	11,49	90,4
60 Min	2,88	26,12	90,0

45

Beispiele 24-25: Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril

Beispiel 24 (Vergleich)

5

1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (1 mmol $\text{Ni}(0)$) wird mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 557 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 433 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C

10 erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

15

Zeit	Innentemperatur
15 Min	82,2
30 Min	82,1
120 Min	81,1

20 Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril 97,5%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril betrug 1,5/1.

Beispiel 25 (erfindungsgemäß)

25

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 2 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven

30 gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

35

Zeit	Innentemperatur
30 Min	83,6
60 Min	84,6
120 Min	84,4
180 Min	80,5

40

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril über 99 %. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril betrug 1,35/1.

45

Beispiele 26-28: Einsatz von Ligand 3 als Verbindung (II)

Beispiel 26 (Vergleich)

1 mol-Äquivalent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (1 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 3 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
5 Min	85
10 Min	89
15 Min	92,9
20 Min	90,3
30 Min	86,1
60 Min	82
120 Min	81

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 88,0 %. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 3/1.

Beispiel 27 (erfindungsgemäß)

1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol $\text{Ni}(0)$) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 3 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 462 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 390 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	91
40 Min	122
50 Min	84
60 Min	80,2
120 Min	80,2

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril über 99 %. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 2,5/1.

Beispiel 28 (erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 28 (mit 1 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 462 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 390 mol-Äquivalent HCN 720 mol-Äquivalente 1,3-Butadien und 600 mol-Äquivalente HCN eingesetzt wurden.

5

Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

10	Zeit	Innentemperatur
	25 Min	84
	45 Min	89,1
	65 Min	90,5
	80 Min	80,5
	120 Min	80,2

15

Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril 96,6 %. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril betrug 2,8/1.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

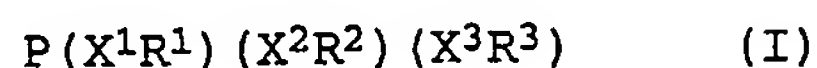
1. Als Katalysator geeignetes System enthaltend

5

a) Ni(0)

b) 4 bis 10 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (I)
der Formel

10



mit

15

X^1, X^2, X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

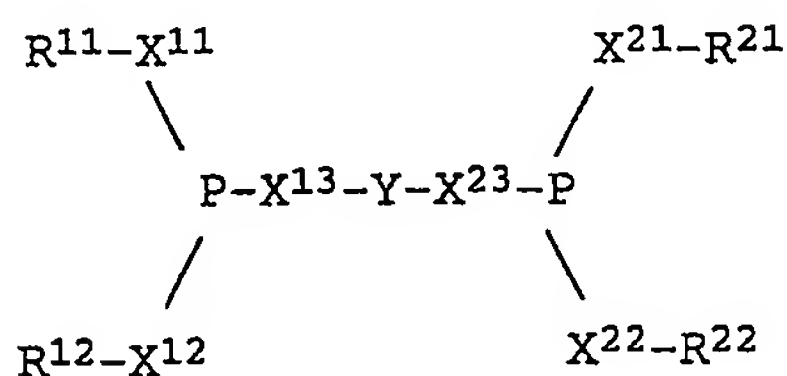
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste

20

und

c) 1 bis 4 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (II)
der Formel

25



30

mit

35

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

R^{11}, R^{12}

40

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

45

R²¹, R²²

unabhängig voneinander gleiche
oder unterschiedliche, einzelne
oder verbrückte organische Re-
ste

5

Y

Brückengruppe

2. System nach Anspruch 1, wobei X¹, X² und X³ Sauerstoff darstellen.

10

3. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Phenyl-, o-Tolyl-, m-Tolyl- oder p-Tolyl-Gruppe darstellen.

15

4. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Phenyl-, o-Tolyl-, m-Tolyl- oder p-Tolyl-Gruppe darstellen, mit der Maßgabe, daß die Zahl der Phenyl-Gruppen in Verbindung (I) maximal 2 ist und die Zahl der o-Tolyl-Gruppen in Verbindung (I) maximal 2 ist.

20

5. System nach Anspruch 1, wobei man als Verbindung (I) eine solche der Formel

$$(\text{o-Tolyl-O-})_w (\text{m-Tolyl-O-})_x (\text{p-Tolyl-O-})_y (\text{Phenyl-O-})_z \text{ P}$$

25

mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit $w + x + y + z = 3$ und

w, z kleiner gleich 2

einsetzt.

30

6. System nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei X¹¹, X¹², X¹³ X²¹, X²², X²³ Sauerstoff sind.

35

7. System nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei Y ein substituiertes oder unsubstituiertes Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol) ist.

8. System nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend einen Ni(0)-Komplex der Formel

40

$$\text{Ni(0)} (\text{Verbindung(I)})_x (\text{Verbindung(II)})$$

mit $x = 1, 2$.

45

9. Verfahren zur Herstellung eines Systems gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Ni(0) mit einer Verbindung (I) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umgesetzt unter Erhalt eines ersten Systems enthaltend Ni(0) und Verbindung (I) und dann
- 5 b) dieses erste System mit einer Verbindung (II) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umgesetzt unter Erhalt eines Systems gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man in Stufe a) als Ni(0) metallisches Nickel einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei man in Stufe a) 4 bis 10 mol Verbindung (I) pro mol Ni(0) einsetzt.
- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei man in Stufe a) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-Butennitril, Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, Aliphaten oder
- 20 Gemische hiervon einsetzt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines Katalysators durchführt.
- 25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines homogenen Katalysators durchführt.
- 30 15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart einer Protonsäure als homogenem Katalysator durchführt.
- 35 16. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart von Chlorwasserstoff als homogenem Katalysator durchführt.
- 40 17. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart einer Verbindung der Formel $(R^1X^1)(R^2X^2)PCl$ oder $(R^1X^1)PCl_2$, wobei X^1 , X^2 , R^1 , R^2 die Bedeutungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 aufweisen, als homogenem Katalysator durchführt.
- 45 18. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 17, wobei man zwischen Stufe a) und b) den Katalysator entfernt.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 18, wobei man in Stufe b) 1 bis 4 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) einsetzt.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 19, wobei man in Stufe b) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-Butennitril, Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, Aliphaten oder Gemische hiervon einsetzt.
21. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 20, wobei man in Stufe a) und Stufe b) das gleiche flüssige Verdünnungsmittel einsetzt.
22. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
23. Verfahren zur Herstellung eines Dinitrils durch Hydrocyanierung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
24. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung eines Gemischs monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/18 B01J31/24 C07C253/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 64155 A (KEITEL DAGMAR PASCALE ; BASF AG (DE); FISCHER JAKOB (DE); SIGGEL LO) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application page 12, line 9 - line 28; claims 6,9-13 page 15, line 16 - line 28 -----	1-24
A	WO 99 13983 A (BASF AG ; FISCHER JAKOB (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE)) 25 March 1999 (1999-03-25) cited in the application claims 1,7,8,14; examples 8-24 -----	1-24



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2002

Date of mailing of the international search report

17/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9964155	A	16-12-1999	DE 19825212 A1 09-12-1999
			BR 9910956 A 13-03-2001
			CA 2334151 A1 16-12-1999
			CN 1304334 T 18-07-2001
			DE 59900903 D1 04-04-2002
			WO 9964155 A1 16-12-1999
			EP 1091804 A1 18-04-2001
			ES 2173750 T3 16-10-2002
			JP 2002517473 T 18-06-2002
			TR 200003625 T2 20-04-2001
WO 9913983	A	25-03-1999	DE 19740180 A1 18-03-1999
			AU 9538598 A 05-04-1999
			BR 9812207 A 18-07-2000
			CA 2303776 A1 25-03-1999
			CN 1270543 T 18-10-2000
			WO 9913983 A1 25-03-1999
			EP 1019190 A1 19-07-2000
			JP 2001516640 T 02-10-2001
			TW 400249 B 01-08-2000
			US 6242633 B1 05-06-2001
			US 2001014647 A1 16-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07888

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 801J31/18 801J31/24 C07C253/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 801J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 64155 A (KEITEL DAGMAR PASCALE ; BASF AG (DE); FISCHER JAKOB (DE); SIGGEL LO) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 9 - Zeile 28; Ansprüche 6,9-13 Seite 15, Zeile 16 - Zeile 28	1-24
A	WO 99 13983 A (BASF AG ; FISCHER JAKOB (DE); SIEGEL WOLFGANG (DE)) 25. März 1999 (1999-03-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7,8,14; Beispiele 8-24	1-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9964155 A	16-12-1999	DE 19825212 A1	09-12-1999
		BR 9910956 A	13-03-2001
		CA 2334151 A1	16-12-1999
		CN 1304334 T	18-07-2001
		DE 59900903 D1	04-04-2002
		WO 9964155 A1	16-12-1999
		EP 1091804 A1	18-04-2001
		ES 2173750 T3	16-10-2002
		JP 2002517473 T	18-06-2002
		TR 200003625 T2	20-04-2001
WO 9913983 A	25-03-1999	DE 19740180 A1	18-03-1999
		AU 9538598 A	05-04-1999
		BR 9812207 A	18-07-2000
		CA 2303776 A1	25-03-1999
		CN 1270543 T	18-10-2000
		WO 9913983 A1	25-03-1999
		EP 1019190 A1	19-07-2000
		JP 2001516640 T	02-10-2001
		TW 400249 B	01-08-2000
		US 6242633 B1	05-06-2001
		US 2001014647 A1	16-08-2001